



DE4303787

Unofficial English Abstract

Blemish free electrophoretic coatings - prepd by treatment of the coating in an aq polyvinyl alcohol soln prior to hardening

Patent Number: Publication date: 1994-03-24

Inventor(s): BOEHMERT REINER (DE); SPIEGEL GERD UWE DIPL CHEM DR (DE); BLUM JOACHIM DIPL CHEM DR (DE)

Applicant(s): HERBERTS GMBH (DE)

Application Number: DE19934303787 19930210

Priority Number(s): DE19934303787 19930210

IPC Classification: C25D13/00; B05D1/00; C09D5/44; C09D129/04; C09D167/00; C09D163/00; C09D133/04; C09D135/02; C09D109/00; C09D133/14; C09D163/10; C09D175/12

EC Classification: B05D3/10L, C09D5/44

Abstract

A process for the prodn. of electrophoretic paint coatings, that are free from surface blemishes is claimed, whereby a coating is electrophoretically deposited onto an electrically conducting substrate in an electrophoretic bath and is then hardened. The novelty in that the coating is treated with an aq. polyvinyl alcohol soln. (I) outside of the electrophoretic bath, prior to hardening.

USE/ADVANTAGE - The process is useful for the prodn. of smooth, blemish free coatings on conductive substrates. The process produces blemish free coatings in an environmentally friendly way. The corrosion protection of the coatings is not affected.

In an example, 815.5 pts. of an aq. cathodic electrophoretic paint dispersion (40% solids content) contg. bisphenol A epoxy resin, polycaprolactone polyols, diglycol dimethyl ether, toluene diisocyanate and ethyl hexanol was mixed with 4.5 pts. formica cid (50%), 1760 pts. deionised water and 420 pts. of a pigment paste (contg. 5 pts. carbon black, 25 pts. dibutyl tin oxide, 38 pts. lead silicate, 560 pts. titanium dioxide and 225 pts. water). 1.5 pts. of a water forming substance (ASTM oil No. 1) was added to the mixt. which was homogenised overnight. The bath was used to coat a phosphated steel plate that was then baked for 15 mins. at 180 deg.C. The coating was 22 microns thick and contained craters. When the coated steel plate was dipped into a 4 wt.% soln. of polyvinyl alcohol (prepd. by hydrolysis of a commercial polyvinyl acetate, degree of hydrolysis 80%) in water for 15-120 secs. prior to baking, no craters were observed on the surface of the coating.

Data supplied by epo database



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 03 787 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 03 787.9-45
㉑ Anmeldetag: 10. 2. 93
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24. 3. 94

㉔ Int. Cl.⁵:
C 25 D 13/00
B 05 D 1/00
C 09 D 5/44
C 09 D 129/04
// C 09 D 167/00,
163/00, 133/04,
135/02, 109/00,
133/14, 163/10, 175/12

DE 43 03 787 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:

Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

㉘ Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
40593 Düsseldorf

㉙ Erfinder:

Böhmert, Reiner, 5657 Haan, DE; Spiegel, Gerd Uwe,
Dipl.-Chem. Dr., 5600 Wuppertal, DE; Blum,
Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 5630 Remscheid, DE

㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 2 55 727 A1
EP 1 62 640 A1

㉛ Verfahren zur Herstellung von Elektrotacklacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind und Verwendung von wäßrigen Polyvinylalkohollösungen zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzügen

㉜ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotacklacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind, durch elektrophoretische Abscheidung eines Überzugs auf einem elektrisch leitfähigen Substrat in einem ETL-Bad und Einbrennen des erhaltenen Überzugs. Bei dem Verfahren wird der erhaltene Überzug außerhalb des Elektrotacklackbades und vor dem Einbrennen mit einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung behandelt.

DE 43 03 787 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotacklacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden unvernietzte Elektrotacklackschichten mit wäßrigen Polyvinylalkohollösungen vor dem anschließenden Einbrennen behandelt.

Die Elektrotacklackierung (ETL) ist ein Verfahren, um elektrisch leitende Körper gleichmäßig mit Lackschichten zu überziehen. Das Prinzip ist in der Literatur schon beschrieben und in der Praxis weitverbreitet. Bei der kathodischen Elektrotacklackierung (KTL) wird das Werkstück als Kathode an die Gleichstromquelle angeschlossen und danach wird durch den Strom der Lack auf der Substratoberfläche abgeschieden. Bei der anodischen Tacklackierung (ATL) wird das Werkstück als Anode geschaltet und dann beschichtet. Danach wird der Überzugsfilm durch Erwärmen zum Verfließen und zum chemischen Vernetzen gebracht.

Bei der Elektrotacklackierung werden die Substrate zuerst einer Vorbehandlung unterzogen und danach dem Elektrotacklackierprozeß zugeführt. Die Teile werden in einem Elektrotacklackbad, bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, z. B. Suspension oder Emulsion, oder aus einer wäßrigen Lösung von einem oder mehreren Bindemitteln, die durch zumindest partielle Salzbindung mit organischen oder anorganischen Neutralisationsmitteln wasserdispersierbar gemacht werden, aus darin dispergierten Pigmenten, Füllstoffen, Additiven, Lösemitteln und üblichen Hilfsmitteln beschichtet. Danach werden die nicht fest anhaftenden Lackbestandteile von den Substraten wieder zurück in das Elektrotacklackbecken gespült. Um ein Ansteigen des Volumens des Elektrotacklackbades zu vermeiden, wird üblicherweise mit einer aus dem Überzugsbad gewonnenen Flüssigkeit, dem Ultrafiltrat (UF), gespült.

Das Ultrafiltrat wird nach bekannten Verfahren gewonnen, wie z. B. in der DE-A-22 29 677 oder der DE-A-39 01 938 beschrieben. Das Ultrafiltrat enthält dabei Wasser, niedermolekulare Bestandteile, Neutralisationsmittel, Lösemittel und gelöste Salze aus dem ETL-Bad, führt also nicht zu einer Verunreinigung des ETL-Bades mit Fremdstoffen.

Um möglichst glatte und störungsfreie Oberflächen des ETL-Films zu erhalten, wird als letzte Spüllösung destilliertes oder deionisiertes Wasser genommen. Damit wird vermieden, daß auf der Oberfläche des abgeschiedenen Films beim Einbrennen Verunreinigungsreste, z. B. Salze oder Neutralisationsmittel, verbleiben. Diese können die Güte der Nachfolgeschicht erheblich stören und den Korrosionsschutz negativ beeinflussen, wie der DE-A-32 01 542 zu entnehmen ist.

Ein Ziel bei der Elektrotacklackierung ist, daß mit diesem Verfahren gleichmäßige, homogene Oberflächen erhalten werden sollen. Diese Schichten decken einen Teil der vom Untergrund hervorgerufenen Fehlstellen ab. In der Praxis treten jedoch in dem eingebrannten ETL-Film häufig Oberflächenstörungen, insbesondere Krater, oder ungleichmäßige Oberflächen auf. Die Ursachen dieser Beschichtungsstörungen können in den eingesetzten Elektrotacklack-Materialien liegen, häufig zeigt sich jedoch, daß diese Störungen von in das Elektrotacklackbad eingeschleppten Verunreinigungen herrühren. Beispiele für Verunreinigungen aus dem Lackmaterial sind Gelteilchen aus der Bindemittelherstellung, Verunreinigungen der Pigmente, sowie Verunreinigungen, z. B. Öle oder Ablagerungen aus Geräten, die zur Herstellung der Überzugsmittel dienen. Nachträglich über die zu beschichtenden Substrate eingeschleppte Fremdstoffe sind z. T. Tiefziehfette, Korrosionsschutzfette, Nahtabdichtungsmaterialien, sowie Substanzen aus der Vorbehandlung.

Eine weitere Klasse von Verunreinigungen sind solche, die nach dem Abscheiden des Elektrotacklacküberzugs aus der Luft auf dem nicht vernetzten Lackfilm abgelagert werden, beispielsweise silikonhaltige Aerosole, sowie Schmiermittel aus den Transportsystemen, die zur Bewegung der zu beschichtenden Teile notwendig sind.

Diese Stoffe gelangen vor dem Einbrennen auf den Lackfilm und verursachen dann beim Einbrennen beispielsweise durch Unverträglichkeiten Oberflächenstörungen, wie z. B. Krater. Eine mögliche Schädigung der Oberfläche durch diese Materialien ist nicht vorherzusehen, sondern muß durch Experiment ermittelt werden.

Diese Oberflächenstörungen verlangen aufwendige Nacharbeiten, um eine störungsfreie Oberfläche der Nachfolgeschichten zu erreichen. Um deshalb eine kontinuierliche Produktion sicherzustellen, ist es notwendig, diese Art von Oberflächenstörungen zu vermeiden. Da eine Verhinderung der vielfältigen Ursachen von Kratern nur schwer zu erreichen ist, wird in der Praxis versucht, der Bildung von Oberflächenstörungen, wie z. B. Kratern, entgegenzuwirken durch Einsatz von Additiven, wie z. B. Verlaufsmitteln oder Antikratermitteln (AKM), in Elektrotacklackbädern. Diese Vorgehensweise bringt jedoch vielfältige Nachteile:

1) Zur Erzielung einer ausreichenden Verhinderung von Oberflächenstörungen muß das Korrekturadditiv in einem relativ großen Mengenanteil im Elektrotacklackbad enthalten sein. Dieses kann sich negativ auf die Beschichtungseigenschaften des Elektrotacklackbades auswirken und zu Störungen in der Nachfolgeschichtthaltung führen.

2) Bei einer ungeeigneten Menge des Antikratermittels wird ein verstärktes Auftreten von Oberflächenstörungen im abgeschiedenen Elektrotacklackfilm beobachtet.

3) Ein kurzfristiger Wechsel von einem Antikrateradditiv auf ein anderes, z. B. bei sich verändernder Ursache für die Oberflächenstörungen im Elektrotacklackfilm, ist nicht möglich.

4) Das Einarbeiten des Additivs erfordert eine lange Homogenisationszeit im Elektrotacklackbad. Deshalb ist das Korrekturadditiv zur Sicherstellung eines kontinuierlichen Beschichtungsprozesses schon prophylaktisch im Elektrotacklackbad vorhanden, trotz seiner mitunter negativen Eigenschaften.

5) Es können nur solche Korrekturadditive verwendet werden, die sich in das Elektrotacklackbad einarbeiten lassen und keine Unverträglichkeiten oder Stabilitätsprobleme im Bad ergeben.

In der EP-A-0 162 640 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem unter Ausnutzung des Verteilungsprinzips Additive in eine unausgehärtete ETL-Schicht eingebracht werden, indem mit ETL-Schichten versehene Substra-

te nach dem Abspülen in eine Tauchlösung eingetaucht werden, die das betreffende Additiv enthält. Das Additiv wird dabei innerhalb der ETL-Schicht absorbiert. Als Additive werden UV-Stabilisatoren, Antioxydantien, Weichmacher, Korrosionsinhibitoren, Antistatika und insbesondere Farbstoffe, jedoch keine Oberflächenverbessernden Additive verwendet. Es handelt sich jeweils um niedermolekulare Stoffe, die eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen und in einem Lösungsmedium, welches Wasser, wassermischbare Lösemittel und ein Hydrotrop enthält, gelöst sind. Als Hydrotrop werden Salze und Harnstoffverbindungen genannt, sie bewirken einen erleichterten Übergang des Farbstoffs aus der Tauchlösung in die unvernetzte ETL-Schicht im Sinne eines Aussalzeffektes. Hat der Verteilungsprozeß den gewünschten Grad erreicht, wird das Substrat abgespült und dem Einbrennprozeß unterworfen. Nachteilig ist der hohe Gehalt der wäßrigen Tauchlösungen an Lösemitteln und Hydrotrop.

In der EP-A-0 255 727 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem wäßrige Lösungen von Antikratermitteln als Spülmedien für abzuspülende ETL-beschichtete Substrate verwendet werden, danach werden die so behandelten Substrate dem Einbrennprozeß unterworfen. Die Antikratermittel müssen bestimmte Anforderungen bezüglich ihrer Löslichkeitsparameter erfüllen, diese müssen auf die Löslichkeitsparameter der ETL-Bindemittel und der kraterverursachenden Substanzen abgestimmt sein. Dazu müssen die kraterverursachenden Substanzen bekannt sein, was in der Praxis im allgemeinen nicht der Fall ist. Als Antikratermittel werden wasserverdünnbare Harze beschrieben, deren Wasserverdünnbarkeit auf ihren Gehalt an kovalent eingebundenen ionischen Gruppen zurückzuführen ist. Es wird beschrieben, daß mit Basen neutralisierte Carboxylgruppen enthaltende Harze im Falle anodisch abgeschiedener Lackschichten und dementsprechend mit Säuren neutralisierte Amingruppen enthaltende Harze zur Behandlung kathodisch abgeschiedener Lackschichten eingesetzt werden. Um eine ausreichende Antikraterwirkung zu erzielen, müssen die wäßrigen Lösungen bevorzugt Konzentrationen von 0,05 bis 5 Gew.-% an wasserverdünnbarem Antikratermittel aufweisen. In den Beispielen sind Konzentrationen von 5 Gew.-% beschrieben. Dies führt zu einer hohen Kontaminierung der ETL-Schicht mit Neutralisationsmitteln bzw. Ionen, deren nachteilige Wirkung schon vorstehend erwähnt wurde. Gerade dies wird beim Elektrotauchlackierprozeß bewußt vermieden, da Neutralisationsmittel bei der Abscheidung im Elektrotauchlackbad verbleiben und die abgeschiedenen Lackschichten ihre ionische Ladung verlieren.

Es bestand die Aufgabe, ein umweltfreundliches Verfahren zu schaffen, das es gestattet, von Oberflächenstörungen freie ETL-Überzugsschichten zu erzeugen, die gute Haftung zu Nachfolgeüberzugsschichten vermitteln können und eine gute Oberflächenglätte besitzen. Insbesondere soll das Verfahren erlauben, flexibel auf das Auftreten von Oberflächenstörungen, wie z. B. kraterbewirkende Substanzen, im Elektrotauchlack zu reagieren. Weiterhin soll der Korrosionsschutz der hergestellten ETL-Überzüge nicht negativ beeinträchtigt sein.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren, bei dem mit feuchten, nicht vernetzten ETL-Überzügen durch übliche elektrophoretische Abscheidung versehene Substrate vor dem Einbrennen in Kontakt mit einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung gebracht werden.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotauchlacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind, durch elektrophoretische Abscheidung eines Überzugs auf einem elektrisch leitfähigen Substrat in einem Elektrotauchlack-Bad, und Einbrennen des erhaltenen Überzugs, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den erhaltenen Überzug außerhalb des Elektrotauchlack-Bades vor dem Einbrennen mit einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung behandelt.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet die Verwendung einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmitteln, vor dem Einbrennen.

Die wäßrige Polyvinylalkohollösung kann auf verschiedene Art und Weise aufgebracht werden. So kann das Substrat durch ein mit der Lösung gefülltes Becken geführt werden. Nach dem Austauchen tropft die überschüssige Lösung vom gleichmäßig benetzten Substrat ab und läuft zurück in das Becken. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Lösung über geeignete Aggregate auf das Substrat gesprüht oder darüber gespült wird. Die überschüssige Lösung tropft ab und kann gesammelt und zurückgeführt werden. Durch die Auswahl des Verfahrens kann sichergestellt werden, daß die komplette Oberfläche mit der Lösung in Kontakt kommt. Es ist dabei auch möglich, bestimmte Teile des Substrats, z. B. Hohlräume, von der nachträglichen Behandlung mit der Lösung auszuschließen. Die Behandlungsdauer ist unerheblich.

Die bei diesen Verfahren nicht auf dem Substrat haftenden Flüssigkeiten können gesammelt und wieder der Lösung zugeführt werden. Sie sollen nicht in Kontakt mit dem ETL-Bad gelangen. Das Sammeln kann einerseits durch direktes Zurückführen geschehen oder aber die Flüssigkeit kann aufbereitet, z. B. durch Filtrieren und danach mit der Lösung vermischt werden. Zusätzlich kann die Lösung kontinuierlich oder diskontinuierlich mit deionisiertem Wasser oder einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung gleicher oder unterschiedlicher Konzentration versetzt werden.

Das mit der wäßrigen Polyvinylalkohollösung auf der Oberfläche der unvernetzten Elektrotauchlacküberzugsschicht behandelte Substrat wird — gegebenenfalls nach einer kurzen Abluftzeit — eingebrannt und gegebenenfalls weiterverarbeitet, wobei das Substrat nach der Behandlung mit der Polyvinylalkohollösung nicht mit Wasser abgespült wird. Die Weiterverarbeitung kann so geschehen, daß weitere Beschichtungen in einem Naß-in-Naß-Verfahren aufgetragen und gemeinsam mit der Elektrotauchlacksschicht vernetzt werden. Dies kann gegebenenfalls nach einer Abluftphase geschehen.

Die Polyvinylalkohollösung enthält Wasser als Hauptbestandteil, gegebenenfalls können geringe Anteile an organischen Lösungsmitteln vorhanden sein.

Nach Behandlung der unvernetzten ETL-Schicht mit der wäßrigen Polyvinylalkohollösung haftet der Oberfläche ein dünner wäßriger Polyvinylalkoholfilm an. Da nur geringe Mengen notwendig sind, ist es günstig, wenn die Viskosität der Lösung so niedrig ist, daß sich nach dem Austauchen bzw. Besprühen der Spülen des Substrates nur eine dünne Schicht ausbildet und überschüssiges Material schnell abtropft.

Unter Polyvinylalkohol im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden insbesondere verstanden

Homopolymere und Copolymere des theoretisch existenten Vinylalkohols mit einem Anteil an Vinylalkoholeinheiten im Makromolekül von mindestens 70 Mol-%, bevorzugt mindestens 80 Mol-% und einer durch Gelpermationschromatographie bestimmten gewichtsmittleren Molmasse (M_w) von 5000 bis 300 000, bevorzugt von 50 000 bis 150 000. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylalkohole sollten im wesentlichen keine ionischen

5 Gruppen enthalten.

Diese Polyvinylalkohole werden z. B. gewonnen durch Hydrolyse entsprechender Homo- oder Copolymerer von Vinylestern, wie z. B. Polyvinylacetat. Die Copolymeren des Polyvinylalkohols können somit beispielsweise als Comonomereinheiten die Einheiten der entsprechenden Vinylester enthalten. Weitere geeignete Comonomere sind übliche mit Vinylester polymerisierbare Monomere; wie vorstehend erwähnt sollten diese im wesentlichen keine ionischen Gruppen enthalten. Die Polyvinylalkohole sind in einer Vielzahl im Handel erhältlich. Beispiele sind die Mowiole® der Firma HOECHST und die Polyviole® der Firma WACKER.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Polyvinylalkohollösungen enthalten 0,01 bis 4, bevorzugt 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% Polyvinylalkohol.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyvinylalkohollösungen können geringe Anteile wassermischbarer organischer Lösemittel enthalten, wie z. B. Alkohole, Glykolether oder Glykole. Bevorzugt liegt der Lösemittelanteil unter 1 Gew.-%. Lösemittelfreier Polyvinylalkohollösungen sind bevorzugt.

Zur Herstellung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit den wäßrigen Polyvinylalkohollösungen vor dem Einbrennen in Kontakt zu bringenden feuchten, nicht vernetzten Elektrotauchlackfilme sind alle üblichen ATL- oder KTL-Systeme geeignet.

Es sind wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie gegebenenfalls Pigmenten und weiteren Additiven. Die ionischen Gruppen können anionische oder in anionische Gruppe überführbare Gruppen, z. B. —COOH-Gruppen oder kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z. B. Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen. Diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in ionische Gruppen überführt.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare anionische Gruppen enthaltende anodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) sind in der DE-A-28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, Poly(meth)acrylaten, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300—10 000 und einer Säurezahl von 35—300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen —COOH, —SO₃H und/oder —PO₃H₂-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Lacke können auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Bevorzugt sind jedoch kathodische Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10 000. Beispiele für solche Basisharze sind Aminoacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack-(KTL)-Bädern eingesetzte Basisharze und Vernetzer, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in der EP-A-0 82 291, EP-A- 234 395, EP-A 227 975, EP-A 178 531, EP-A 333 327, EP-A- 310 971, EP-A- 456 270, US 3 922 253, EP-A- 261 385, EP-A-245 786, DE-A- 33 24 211, EP-A- 414 199, EP-A- 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer kann das Elektrotauchlack-(ETL)-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid. Werden die Überzugsmittel als Korrosionsschutzgrundierung eingesetzt, so ist es möglich, daß sie Korrosionsschutzpigmente enthalten. Beispiele dafür sind Zinkphosphat, Bleisilikat oder organische Korrosionsinhibitoren. Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der Überzugsmittel. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine oder nur transparente Pigmente, wie z. B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid, eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im Elektrotauchlackbad enthalten.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmittel möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Antischaummittel, sowie übliche Lösemittel. Bevorzugte ETL-Überzugsmittel enthalten keine Antikratermittel und keinen Polyvinylalkohol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wäßrige Polyvinylalkohollösung auf das beschichtete feuchte Substrat appliziert. Dabei scheidet sich ein wäßriger Polyvinylalkoholfilm auf der Oberfläche des Substrates ab. Überschüssige Lösung fließt ab und wird unterhalb des Substrates gesammelt. Man vermeidet im allgemeinen,

daß die Lösungen mit dem Elektrotauchlackbad in Kontakt kommen.

Die gesammelte überschüssige Menge der Lösung kann beispielsweise über Filter gereinigt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise werden die Substrate zuerst in üblicher Weise vorbehandelt und dann der Elektrotauchlackierung zugeführt. Nach dem Abscheiden des Elektrotauchlackfilmes werden die Substrate bevorzugt abgespült und anschließend in feuchtem, nichtvernetztem Zustand durch das Tauchbecken oder durch die Sprühzone bzw. Spülzone mit der wäßrigen Polyvinylalkohollösung geführt. Danach werden die Substrate eingebrannt. Es ist jedoch auch möglich, daß nach einer Ablüftphase weiter naß-in-naß beschichtet wird; z. B. können Füller- oder Decklackschichten aufgebracht werden.

Die so beschichteten Substrate zeigen eine glatte, störungsfreie Oberfläche. Es sind keine Krater oder Oberflächenstörungen zu erkennen. Die Haftung zu Nachfolgeschichten, z. B. Füller oder Unterbodenschutzmaterialien, ist gut.

Die erfindungsgemäße Verwendung von wäßrigen Polyvinylalkohollösungen ist insbesondere zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzügen geeignet. Diese Arbeitsweise ist jedoch auch übertragbar auf die Nachbehandlung anderer ungehärteter Lackschichten, wie beispielsweise durch Spritzlackieren aufgetragene Lackschichten. Ein bevorzugtes Beispiel für solche Lackschichten sind ungehärtete Hydrofüllerschichten.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1 (Herstellung eines KTL-Klarlackes)

Ein bleifreier Kataphoreseklarlack wurde gemäß EP-O-414 199-A2, Tabelle 3, Bindemittelkombination 2 hergestellt. Der Festkörpergehalt des unpigmentierten KTL-Klarlackes wurde mit deionisiertem Wasser auf 12 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 2 (Herstellung einer KTL-Pigmentpaste)

Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55%) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50%), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50%) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kieselsäure, 25 Teile Dibutylzinnoxidpulver, 38 Teile Bleisilikat und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit ca. 225 Teilen deionisiertem Wasser wird auf ca. 50% Festkörper eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

Beispiel 3 (Herstellung eines pigmentierten KTL-Bades)

a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3% BF₃-Etherat zur Reaktion gebracht, bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70%, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3% Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3% Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) mit einem NCO-Gehalt von ca. 12,8% gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf ca. 70% Festkörper eingestellt.

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 1001®) werden bis 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres; 20% 2,6-Isomeres) mit 274 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3% Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8% langsam zugegeben unter Katalyse von 0,3% eines nichtionischen Emulgators (Triton B®). Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70%. Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin in 2315 Teilen Methoxypropanol gelöst werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3%) zugegeben (NCO-Gehalt ca. 12,8%) und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70% in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85% abdestilliert und nach Neutralisation mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz in eine wäßrige Dispersion überführt (Festkörper 40%).

Zu 815,5 Teilen der vorstehend erhaltenen Dispersion werden 4,5 Teile Ameisensäure (50%) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 2 zugesetzt.

Beispiel 4

a) Zu dem kathodischen Tauchlack von Beispiel 1 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (ASTM-Öl Nr. 1, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

b) Zu dem kathodischen Tauchlack von Beispiel 1 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (Anticorrit 15 N-68, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

c) Zu dem kathodischen Tauchlack von Beispiel 3 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (ASTM-Öl Nr. 1, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

Zu dem kathodischen Tauchlack von Beispiel 3 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (Anticorrit 15 N-68, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

Beispiel 5

Unter Verwendung der in der nachstehenden Tabelle verwendeten KTL-Bäder wurden phosphatierte Stahlbleche kataphoretisch in der angegebenen Trockenfilmschichtdicke beschichtet. Die Einbrennbedingungen betrugen 15 min bei 180°C Objekttemperatur. Beurteilt wurde die Oberfläche (i. O. = keine Krater, KR = stark verkratert). An ausgewählten Beispielen wurde die Haftung von PVC-Materialien auf der Oberfläche geprüft. Die PVC-Materialien waren übliche Unterbodenschutzmaterialien der Fa. Dr. A. Stankiewicz GmbH, Celle und Teroson GmbH, Heidelberg. Sie wurden in 3 mm Schichtdicke aufgerakelt und 10 min bei 140°C eingebrannt. Nach 1 Stunde wurde nach Anschneiden die Haftung zwischen KTL-Grundierung und PVC-Schicht geprüft.

Beispiel	KTL-Bad von Beispiel	Schichtdicke	Beurteilung	PVC-Haftung
5a	1	15 µm	i.O.	-
5b	3	22 µm	i.O.	i.O.
5c	4a	15 µm	KR	-
5d	4b	15 µm	KR	-
5e	4c	22 µm	KR	i.O.
5f	4d	22 µm	KR	i.O.

Beispiel 6

40 Teile eines handelsüblichen, aus Polyvinylacetat durch Hydrolyse gewonnenen Polyvinylalkohols (Hydrolysegrad gemäß nachstehender Tabelle) wurden auf 960 Teile deionisiertes Wasser gegeben und homogenisiert. Diese Lösung besaß eine Wirkstoffkonzentration von 4 Gew.-%. Ausgehend von dieser Lösung wurden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser Lösungen erstellt, die Wirkstoffkonzentrationen von 1 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 0,05 Gew.-% besaßen.

	Viskosität der 4%-igen Lösung	Hydrolysegrad (%)
a)	40 mPa.s	80
b)	40 mPa.s	88
c)	26 mPa.s	88
d)	18 mPa.s	88
e)	15 mPa.s	79

Beispiel 7

Es wurde analog Beispiel 5 unter Verwendung der KTL-Bäder der Beispiele 4a bis 4d (vgl. nachstehende Tabelle) gearbeitet, wobei die kataphoretisch beschichteten Bleche vor dem Einbrennen mit den in den Beispielen 6a bis 6e erstellten Lösungen (vgl. nachstehende Tabelle) bei Raumtemperatur behandelt wurden.

Die Tabelle gibt für die Beispiele 7a bis 7p die verwendeten Konzentrationen der Lösungen gemäß Beispiel 6a bis 6e und die jeweilige Eintauchdauer an. Die in den Beispielen 7a bis 7p mit "spülen" gekennzeichneten Versuche bedeuten, daß anstelle des Eintauchens in die Lösung des kataphoretisch beschichtete Blech 5 sec. vollflächig mit der Lösung gespült wurde. Bewertet wurde analog Beispiel 5.

Ausgewählte, nach den Beispielen 5b, 5e, 5f, 7a bis 7d erhaltene, grundierte Bleche wurden mit handelsüblichem Füller in 35 µm Trockenschichtdicke überlackiert und 15 min bei 165°C Objekttemperatur eingebrannt. Anschließend wurde ein handelsüblicher Einschichtdecklack in einer Trockenfilmschichtdicke von 40 µm durch Spritzen appliziert und 30 min bei 130°C Objekttemperatur eingebrannt.

Die mit den so erhaltenen Mehrschichtlackierungen versehenen Prüfbleche wiesen gute Korrosionsschutzwerte und eine gute Steinschlagfestigkeit auf. Dabei ergaben sich keine signifikanten Unterschiede.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

DE 43 03 787 C1

Bsp.	CTL	Lsg.	Behandlung	Konz.	Res.	ATZ	PVC-Haft.
5	7 a	5 c	6 a	tauchen spülen	0,01% 0,01%	KK KK	60 s c und 2 min
				tauchen spülen	0,1% 0,1%	i.O. i.O.	15 sec und 5 min
10				tauchen spülen	0,5% 0,5%	i.O. i.O.	15 sec und 5 min
				tauchen spülen	1,0% 1,0%	i.O. i.O.	15 sec und 5 min
15				tauchen spülen	2,0% 2,0%	KK KK	60 sec und 2 min
				tauchen spülen	4,0% 4,0%	n.O. n.O.	60 sec und 2 min
20	7 b	5 d	6 a	tauchen spülen	0,01% 0,01%	KK KK	60 sec und 2 min
				tauchen spülen	0,1% 0,1%	i.O. i.O.	15 sec und 5 min
25				tauchen spülen	0,5% 0,5%	i.O. i.O.	15 sec und 5 min
				tauchen spülen	1,0% 1,0%	i.O. i.O.	15 sec und 5 min
30				tauchen spülen	2,0% 2,0%	KK KK	60 sec und 2 min
				tauchen spülen	4,0% 4,0%	n.O. n.O.	60 sec und 2 min
35	7 c	5 e	6 a	tauchen spülen	0,01% 0,01%	KK KK	60 sec und 2 min
				tauchen spülen	0,1% 0,1%	i.O. i.O.	15 sec und 2 min i.O.
40				tauchen spülen	0,5% 0,5%	i.O. i.O.	15 sec und 2 min i.O.
				tauchen spülen	1,0% 1,0%	i.O. i.O.	15 sec und 2 min i.O.
45				tauchen spülen	2,0% 2,0%	KK KK	60 sec und 2 min
				tauchen spülen	4,0% 4,0%	n.O. n.O.	60 sec und 2 min n.i.O.
50	7 d	5 f	6 a	tauchen spülen	0,01% 0,01%	KK KK	60 sec und 2 min
				tauchen spülen	0,1% 0,1%	i.O. i.O.	15 sec und 2 min i.O.
55				tauchen spülen	0,5% 0,5%	i.O. i.O.	15 sec und 2 min i.O.
				tauchen spülen	1,0% 1,0%	i.O. i.O.	15 sec und 2 min i.O.
60				tauchen spülen	2,0% 2,0%	KK KK	60 sec und 2 min
65							

DE 43 03 787 C1

			tauchen	4,0%	n.O.	60 s c und 2 min	n.i.O.	
			spülen	4,0%	n.O.		n.i.O.	
7 e	5 c	6 b	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min		5
			spülen	0,01%	KK			
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min		
			spülen	0,1%	i.O.			
			tauchen	0,5%	i.O.	15 sec und 2 min		10
			spülen	0,5%	i.O.			
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min		
			spülen	1,0%	i.O.			
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min		
			spülen	2,0%	KK			15
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min		
			spülen	4,0%	n.O.			
7 f	5 d	6 b	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min		20
			spülen	0,01%	KK			
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min		
			spülen	0,1%	i.O.			
			tauchen	0,5%	i.O.	15 sec und 2 min		25
			spülen	0,5%	i.O.			
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min		
			spülen	1,0%	i.O.			
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min		
			spülen	2,0%	KK			30
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min		
			spülen	4,0%	n.O.			
7 g	5 f	6 b	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	i.O.	35
			spülen	0,01%	KK		i.O.	
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.	
			spülen	0,1%	i.O.			
			tauchen	0,5%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.	40
			spülen	0,5%	i.O.			
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.	
			spülen	1,0%	i.O.			
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min		
			spülen	2,0%	KK			45
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	n.i.O.	
			spülen	4,0%	n.O.		n.i.O.	
7 h	5 c	6 c	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min		50
			spülen	0,01%	KK			
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min		
			spülen	0,1%	i.O.			
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min		55
			spülen	1,0%	i.O.			
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min		
			spülen	2,0%	KK			
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min		60
			spülen	4,0%	n.O.			

65

DE 43 03 787 C1

5	7 i	5 d	6 c	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	0,01%	KK		
				tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	
				spülen	0,1%	i.O.		
				tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	
				spülen	1,0%	i.O.		
				tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	2,0%	KK		
10				tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
				spülen	4,0%	n.O.		
15	7 j	5 f	6 c	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	0,01%	KK		
				tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
				spülen	0,1%	i.O.		i.O.
				tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
				spülen	1,0%	i.O.		i.O.
				tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	2,0%	KK		
20				tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
				spülen	4,0%	n.O.		
25	7 k	5 c	6 d	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	0,01%	KK		
				tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	
				spülen	0,1%	i.O.		
				tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	
				spülen	1,0%	i.O.		
				tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	2,0%	KK		
30				tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
				spülen	4,0%	n.O.		
35	7 l	5 d	6 d	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	0,01%	KK		
				tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	
				spülen	0,1%	i.O.		
				tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	
				spülen	1,0%	i.O.		
				tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	2,0%	KK		
40				tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
				spülen	4,0%	n.O.		
45	7 m	5 f	6 d	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	0,01%	KK		
				tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
				spülen	0,1%	i.O.		i.O.
				tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
				spülen	1,0%	i.O.		i.O.
				tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	2,0%	KK		
50				tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
				spülen	4,0%	n.O.		
55	7 n	5 g	6 e	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	0,01%	KK		
				tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
				spülen	0,1%	i.O.		i.O.
				tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
				spülen	1,0%	i.O.		i.O.
				tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
				spülen	2,0%	KK		
60				tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
				spülen	4,0%	n.O.		
65								

DE 43 03 787 C1

			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
			spülen	4,0%	n.O.		
7 n	5 c	6 e	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	5
			spülen	0,01%	KK		
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	
			spülen	0,1%	i.O.		
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	
			spülen	1,0%	i.O.		10
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
			spülen	2,0%	KK		
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
			spülen	4,0%	n.O.		15
7 o	5 d	6 a	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	
			spülen	0,01%	KK		
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	20
			spülen	0,1%	i.O.		
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	
			spülen	1,0%	i.O.		
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	25
			spülen	2,0%	KK		
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
			spülen	4,0%	n.O.		
7 p	5 f	6 e	tauchen	0,01%	KK	60 sec und 2 min	30
			spülen	0,01%	KK		
			tauchen	0,1%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
			spülen	0,1%	i.O.		i.O.
			tauchen	1,0%	i.O.	15 sec und 2 min	i.O.
			spülen	1,0%	i.O.		i.O.
			tauchen	2,0%	KK	60 sec und 2 min	
			spülen	2,0%	KK		
			tauchen	4,0%	n.O.	60 sec und 2 min	
			spülen	4,0%	n.O.		40

Legende: 45

KTL = verkraterter Bad gemäß Beispiel 5c bis 5e

Lsg. = Polyvinylalkohol-Lösung gemäß Beispiel 6a bis 6e

Konz. = Konzentration Wirkstoff in Gew.-%

Res. = Resultat der Behandlung : i.O. = keine Krater, glatte Oberfläche, gute Nachfolgehaftung 50

KK = kritische Konzentration (minimal bzw. maximal), keine Krater, strukturierte Oberfläche

n.O. = keine Krater, stark strukturierte Oberfläche

ATZ = angewandte Tauchzeiten zwischen 55

PVC-Haft. = PVC-Haftung : i.O. = gute Haftungsergebnisse
n.i.O. = verschlechterte Haftungsergebnisse

Patentansprüche 60

1. Verfahren zur Herstellung von Elektrotauchlacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind, durch elektrophoretische Abscheidung eines Überzugs auf einem elektrisch leitfähigen Substrat, in einem Elektrotauchlack-Bad und Härten des erhaltenen Überzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man den erhaltenen Überzug außerhalb des Elektrotauchlack-Bades, vor dem Härten, mit einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung behandelt. 65

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Polyvinylalkohollösung

verwendet, die 0,01 bis 4 Gew.-% Polyvinylalkohol enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Polyvinylalkohollösung verwendet, die einen Gehalt an organischen Lösemitteln von unter 1 Gew.-% aufweist.

5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung eines oder mehrerer Polyvinylalkohole verwendet, bei denen es sich um Homopolymere und/oder Copolymere des Vinylalkohols mit einer gewichtsmittleren Molmasse (M_w) von 5000 bis 300 000 handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylalkoholcopolymere mit einem Anteil an Vinylalkoholeinheiten von mindestens 70 Mol-% verwendet.

10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung eines oder mehrerer Polyvinylalkohole verwendet, die im wesentlichen keine ionischen Gruppen enthalten.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung durch Tauchen des mit dem Überzug versehenen Substrats in die wäßrige Polyvinylalkohollösung oder durch Besprühen oder Bespülen des Überzugs mit der wäßrigen Polyvinylalkohollösung durchführt.

15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug nach der Behandlung und vor dem Härten, gegebenenfalls nach kurzem Ablüften, naß-in-naß mit einer oder mehreren weiteren Überzugsschichten versehen und anschließend gemeinsam mit diesen eingebrannt wird.

9. Verwendung von wäßrigen Polyvinylalkohollösungen zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzügen, außerhalb von Elektrotauchlackbädern, vor dem Einbrennen.

20 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Polyvinylalkohollösungen Lösungen von einem oder mehreren Homo- und/oder Copolymeren des Vinylalkohols mit einer gewichtsmittleren Molmasse (M_w) von 5000 bis 300 000 sind.

25

30

35

40

45

50

55

60

65